### KOREAN PATENT ABSTRACT (KR)

### Patent Laid-Open Gazette

(51) IPC Code: H01L 21/31

(11) Publication No.: P2000-0002767 (43) Publication Date: 15 January 2000 (21) Application No.: 10-1998-0023675 (22) Application Date: 23 June 1998

(71) Applicant:

Hynix Semiconductor Co., Ltd. San 136-1, Bubal-eup, Ichon-City, Kyunggi-do, Korea

(72) Inventor:

LIM, CHAN; KIM, KYUNG MIN; YU YONG SHIK

(54) Title of the Invention:

Method of Depositing Aluminum Oxide Thin Film in Semiconductor Device

### Abstract:

Provided is a method of depositing an aluminum oxide (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) thin film in a semiconductor layer, when Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film is formed in an atomic layer deposition (ALD) method that sprays aluminum source material and oxide source material alternately onto a wafer, the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film growth rate is increased by supplying NH<sub>3</sub> gas through an additional supply line during supplying the aluminum source material, supplying NH<sub>3</sub> gas through the same supplying line of the oxide source material during supplying the oxide source material, supplying the NH<sub>3</sub> gas through the additional supplying line during supplying the aluminum source material and supplying the NH<sub>3</sub> gas through the same supplying line during supplying the oxide source material. In addition, a post process for removing impurities on the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film is performed after depositing the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film, thus improving the film quality.

# (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. <sup>7</sup> H01L 21/31

(11) 공개번호 특2001 - 0065160

(43) 공개일자 2001년07월11일

(21) 출원번호

10 - 1999 - 0065029

(22) 출원일자

1999년12원29일

(71) 출원인

주식회사 하이닉스반도체

박종섭

경기 이천시 부발읍 아미리 산136 - 1

(72) 발명자

임찬

경기도이천시대월면사동리현대5차아파트502 - 1702

김경민

경기도안양시만안구안양4동벽산아파트2 - 1109

유용식

경기도성남시분당구수내동양지마을한양아파트516 - 403

(74) 대리인

최승민

신영무

심사성구 : 있음

## (54) 반도체 소자의 알루미늄 옥사이드 박막 형성 방법

### 泉钟

본 발명은 반도체 소자의 알루미늄 옥사이드( $Al_2O_3$ ) 박막 형성 방법에 관한 것으로, 알루미늄 원료 물질과 산소 원료 물질을 번갈아 가면서 웨이퍼 표면에 분사하는 단원자 중착법으로  $Al_2O_3$  박막을 형성할 때, 알루미늄 원료 물질 공급 단계에서 별도의 공급 라인을 통해  $NH_3$  가스를 공급하거나, 산소 원료 물질 공급 단계에서 동일 공급 라인을 통해  $NH_3$  가스를 공급하거나, 알루미늄 원료 물질 공급 단계에서 별도의 공급 라인을 통해  $NH_3$  가스를 공급하고, 산소 원료 물질 공급 단계에서 동일 공급 라인을 통해  $NH_3$  가스를 공급하는 방법으로  $Al_2O_3$  박막을 중착하여  $Al_2O_3$  박막의 성장 비를 보다 증가시키고,  $Al_2O_3$  박막 중착 후에 후처리를 실시하여  $Al_2O_3$  박막 내의 불순물을 효과적으로 제거하여 막질을 개선시킬 수 있는 반도체 소자의  $Al_2O_3$  박막 형성 방법에 관하여 기술된다.

대 (1.1.)

또 2

ej ej ai

A1203 박막, 단원자 증착법, NH3 가스

### 14音

### 그렇게 걸답한 건멍

도 1은 종래 단원자 증착법으로  $Al_2O_3$  박막 형성시 웨이퍼의 노출 시간에 따른  $Al_2O_3$  박막의 성장 비를 나타낸 그래프

도 2는 본 발명의 제 1 실시예에 따른 단원자 중착법으로 Al  $_2$  O $_3$  박막 형성시 웨이퍼의 노출 시간에 따른 Al  $_2$  O $_3$  박막의 성장 비를 나타낸 그래프.

도 3은 본 발명의 제 2 실시예에 따른 단원자 중착법으로  $Al_2O_3$  박막 형성시 웨이퍼의 노출 시간에 따른  $Al_2O_3$  박막의 성장 비를 나타낸 그래프.

도 4는 본 발명의 제 3 실시예에 따른 단원자 중착법으로 Al  $_2$  O $_3$  박막 형성시 웨이퍼의 노출 시간에 따른 Al  $_2$  O $_3$  박막의 성장 비를 나타낸 그래프.

발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 반도체 소자의 알루미늄 옥사이드( $Al_2O_3$ ) 박막 형성 방법에 관한 것으로, 특히 고집적 메모리 소자 제조 공정중 게이트의 유전체, 캐패시터의 유전체, 각종 소자의 수소( $H_2$ ) 투과 방지막으로 사용되는 질소 - 도프트  $Al_2O_3$  (N - doped  $Al_2O_3$ ) 박막의 성장 비(growth rate)를 보다 증가시키면서 막질을 개선시킬 수 있는 반도체 소자의  $Al_2O_3$  박막 형성 방법에 관한 것이다.

일반적으로, 반도체 소자가 고집적화 및 소형화 되어감에 따라 반도체 소자를 구성하는 모든 요소들이 차지하는 면적이 줄어들고 있다. 그럼에도 불구하고 전기적 특성이 우수하면서 동작 속도가 빠른 고속 고밀도 소자가 요구되고 있다. 이러한 요구에 대응하기 위하여, 캐패시터의 경우에는 소자의 동작에 필요한 캐패시터의 정전 용량을 중대시켜야 하고, 디램(DRAM) 소자 및 논리(Logic) 소자와 같이 게이트 유전체막이 적용되는 소자에 있어서는 게이트 유전체막의 막질을 향상시켜야 하는 등의 과제를 해결하여야 한다. 이러한 과제를 해결하기 위해, 캐패시터의 유전체막 및 게이트 유전체막으로 고유전율을 갖는 유전체 물질을 적용하려는 연구가 진행되고 있다.

여러 가지 고유전체 물질중  $Al_2O_3$ 는 산화 저항성 및 열적 안정성이 우수하며 막질이 치밀하기 때문에 캐패시터의 유전체막 및 게이트 유전체막으로 적용하고 있으며, 또한 각종 소자의 수소 $(H_2)$  투과 방지막으로도 사용하고 있다.

여러 가지 방법으로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막을 형성할 수 있는데, 최근 단원자 중착법(Atomic Layer Deposition; ALD)이 널리 적용되고 있다. 기존의 단원자 증착법에 의한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막 형성 방법은 다음과 같다. 중착 챔버에 웨이퍼를 장착시킨 후, 웨이퍼를 200 내지 450℃의 온도로 유지시킨다. 알루미늄 원료 물질을 0.1 내지 3sec 동안 중착 챔버 내에 공급하여 웨이퍼 표면에 알루미늄 원료 물질이 흡착되도록 한다. 알루미늄 원료 물질의 공급을 중단한 후, N<sub>2</sub>가스를 0.1 내지 3sec 동안 중착 챔버 내에 훈려주든가 진공 퍼지(vacuum purge)하여 배출 펌프(pump)를 통해 중착 챔버 내의 미반 응된 알루미늄 원료 물질 및 반응 부산물을 배출한다. 배출이 완료되면, 산소 원료 물질을 0.1 내지 3sec 동안 중착 챔버 내에 공급하여 알루미늄 원료 물질이 흡착된 웨이퍼 표면에 산소가 흡착되도록 한다. 산소 원료 물질의 공급을 중단한 후, N<sub>2</sub>가스를 0.1 내지 3sec 동안 중착 챔버 내에 돌려주든가 진공 퍼지(vacuum purge)하여 배출 펌프(pump)를 통해 중착 챔버 내의 미반응된 산소 원료 물질 및 반응 부산물을 배출한다. 이러한 일련의 과정이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막 중착의 1주기(1 cycle)이며, 반도체 소자에서 원하는 두께의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막을 얻기 위해서는 원하는 주기(cycle)만큼 반복해주면 된다.

상기에서, 알루미늄 원료 물질은 트리메틸 알루미늄 $\{Tri-Methyl\ Aluminum;\ TMA;\ Al(CH_3)_3\}$ , 변형 트리메틸 알루미늄 $\{Modified\ Tri-Methyl\ Aluminum;\ MTMA;\ Al(CH_3)_3N(CH_2)_5CH_3\}$  등을 사용하며, 산소 원료 물질은 증기(vapor) 상태의  $H_2O$ 를 주로 사용한다.

상기한 기존의 단원자 증착법에 의해 형성된  $Al_2O_3$  박막은 알루미늄 원료 물질로 TMA 또는 MTMA와 같은 금속 - 유기 (metal - organic) 물질을 사용하기 때문에 박막 내에 탄소가 포함되어 있어 박막의 전기적 특성 열화의 원인으로 작용한다.

한편, 도 1은 종래 단원자 중착법으로 중착 주기를 50 주기동안 실시하여  $Al_2O_3$  박막을 형성할 때, 웨이퍼의 노출 시간 (exposure time)에 따른  $Al_2O_3$  박막의 성장 비를 나타낸 그래프로서,  $Al_2O_3$  박막의 성장 비(growth rate)가 1 주기당 1 시 이하로 낮은 성장 비를 나타냄을 알수 있다. 이러한 성장 비는 제품의 생산성을 높이는데 한계가 있다.

발명이 이루고사 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명은  $Al_2O_3$  박막의 성장 비를 보다 증가시키면서 막질을 개선시켜 소자의 전기적 특성 및 신뢰성을 향상시키면서 제품의 생산성을 향상시킬 수 있는 반도체 소자의  $Al_2O_3$  박막 형성 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

이러한 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 반도체 소자의 알루미늄 옥사이드 박막 형성 방법은 증착 챔버에 웨이퍼 를 장착시킨 후, 알루미늄 원료 물질과 NH<sub>3</sub>가스를 중착 챔버 내로 동시에 공급하여 웨이퍼 표면에 알루미늄 원료 물질이 흡착되도록 하는 제 1 단계; 상기 알루미늄 원료 물질의 공급을 중단한 후, 제 1 퍼지를 실시하는 제 2 단계; 산소 원료 물질을 증착 챔버 내에 공급하여 상기 알루미늄 원료 물질이 흡착된 웨이퍼 표면에 산소가 흡착되도록 하는 제 3 단계; 상기 산소 원료 물질의 공급을 중단한 후, 제 2 퍼지를 실시하는 제 4 단계; 상기 제 1 단계 내지 제 4 단계를 1 주기로 다수의 주기를 반복 수행하여  $Al_2O_3$  박막을 상기 웨이퍼상에 중착하는 제 5 단계; 및 상기 중착된  $Al_2O_3$  박막을 후처리하는 제 6 단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

또한, 본 발명에 따른 반도체 소자의 알루미늄 옥사이드 박막 형성 방법은 증착 챔버에 웨이퍼를 장착시킨 후, 알루미늄 원료 물질을 상기 증착 챔버에 공급하여 웨이퍼 표면에 알루미늄 원료 물질이 흡착되도록 하는 제 1 단계; 상기 알루미늄 원료 물질의 공급을 중단한 후, 제 1 퍼지를 실시하는 제 2 단계; 산소 원료 물질과  $NH_3$  가스를 동시에 증착 챔버 내에 공급하여 상기 알루미늄 원료 물질이 흡착된 웨이퍼 표면에 산소가 흡착되도록 하는 제 3 단계; 상기 산소 원료 물질의 공급을 중단한 후, 제 2 퍼지를 실시하는 제 4 단계; 상기 제 1 단계 내지 제 4 단계를 1주기로 다수의 주기를 반복수행하여  $Al_2O_3$  박막을 상기 웨이퍼상에 증착하는 제 5 단계; 및 상기 증착된 150 학막을 후처리하는 제 150 단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

또한, 본 발명에 따른 반도체 소자의 알루미늄 옥사이드 박막 형성 방법은 중착 챔버에 웨이퍼를 장착시킨 후, 알루미늄 원료 물질과  $NH_3$  가스를 증착 챔버 내로 동시에 공급하여 웨이퍼 표면에 알루미늄 원료 물질이 흡착되도록 하는 제 1 단계; 상기 알루미늄 원료 물질의 공급을 중단한 후, 제 1 퍼지를 실시하는 제 2 단계; 산소 원료 물질과  $NH_3$  가스를 증착 챔버 내로 동시에 공급하여 상기 알루미늄 원료 물질이 흡착된 웨이퍼 표면에 산소가 흡착되도록 하는 제 3 단계 ; 상기 산소 원료 물질의 공급을 중단한 후, 제 2 퍼지를 실시하는 제 4 단계; 상기 제 1 단계 내지 제 4 단계를 1주기로 다수의 주기를 반복 수행하여  $Al_2O_3$  박막을 상기 웨이퍼상에 중착하는 제 5 단계; 및 상기 중착된  $Al_2O_3$  박막을 후처리하는 제 6 단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

말명의 구성 및 작용

이하, 본 발명을 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.

도 2는 본 발명의 제 1 실시예에 따라서 알루미늄 원료 물질과  $NH_3$ 가스를 동시에 증착 챔단에 공급하는 단원자 증착 법으로 증착 주기를 50 주기 동안 실시하여  $Al_2O_3$  박막 형성할 때, 웨이퍼의 노출 시간에 따른  $Al_2O_3$  박막의 성장 비를 나타낸 그래프도이다. 본 발명의 제 1 실시예에 따라 얻어진 그래프를 기존의 단원자 중착법으로  $Al_2O_3$  박막 형성시 웨이퍼의 노출 시간에 따른  $Al_2O_3$  박막의 성장 비를 나타낸 도 1의 그래프와 비교할 때, 본 발명의 제 1 실시예에 의한  $Al_2O_3$  박막의 성장 비(growth rate)가 1 주기당 1 Å 이상으로 훨씬 높음을 알수 있으며, 알루미늄 원료 물질과 1 가스의 공급 시간 즉, 노출 시간을 증가시킴에 따라 10 상장 비가 점점 증가함을 알수 있다.

이러한 결과를 얻을 수 있는 본 발명의 제 1 실시예에 의한  $\mathrm{Al}_2\,\mathrm{O}_3$  박막 형성 방법은 다음과 같다.

증착 챔버에 웨이퍼를 장착시킨 후, 알루미늄 원료 물질과  $\mathrm{NH_3}$ 가스를 증착 챔버 내로 동시에 공급하여 웨이퍼 표면에 알루미늄 원료 물질이 흡착되도록 한다. 알루미늄 원료 물질의 공급을 중단한 후, 증착 챔버 내의 미반응된 알루미늄 원료 물질 및 반응 부산물을 제거하기 위해 제 1 퍼지 단계를 거친다. 제 1 퍼지 단계를 거친 후, 산소 원료 물질을 증착 챔버 내에 공급하여 알루미늄 원료 물질이 흡착된 웨이퍼 표면에 산소가 흡착되도록 한다. 산소 원료 물질의 공급을 중단한 후, 증착 챔버 내의 미반응된 산소 원료 물질 및 반응 부산물을 제거하기 위해 제 2 퍼지 단계를 거친다. 이러한 일련의 과정이  $\mathrm{Al_2O_3}$  박막 증착의  $\mathrm{1}$ 주기(1 cycle)이며, 반도체 소자에서 원하는 두께의  $\mathrm{Al_2O_3}$  박막을 얻기 위해 원하는 주기(cycle)만큼 반복하여  $\mathrm{Al_2O_3}$  박막을 증착한다. 이렇게 증착된  $\mathrm{Al_2O_3}$  박막의 막질을 개선시키면서 결정화시키기 위해 후처리를 실시하여 본 발명의  $\mathrm{Al_2O_3}$  박막 형성을 완료한다.

상기에서, Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 박막의 증착 온도는 200 내지 450℃의 범위로 하여 웨이퍼 자체의 온도를 일정하게 유지시키고, 증착 압력은 50 내지 300mTorr로 유지시킨다. 알루미늄 원료 물질은 트리메틸 알루미늄{Tri-Methyl Aluminum; TMA ; Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}, 변형 트리메틸 알루미늄{Modified Tri - Methyl Aluminum; MTMA; Al(CH <sub>3</sub>)<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>} 등을 사용하며, 0.1 내지 3sec 동안 알루미늄 원료 물질 공급관을 통해 증착 챔버 내에 공급한다. 알루미늄 원료 물질 공급 과 동시에 공급되는 NH<sub>3</sub> 가스는 별도의 공급관을 통해 유량 비(flow rate)를 20 내지 1000sccm으로하여 증착 챔버 내에 공급한다. NH3가스를 알루미늄 원료 물질과 동일한 공급관을 통해 공급할 경우 NH3와 알루미늄 원료 물질이 공 급관 내에서 반응하여 파티클(particle)을 생성하기 때문에 별도의 공급관으로 증착 챔버내로 공급해 주어야만 한다. 제 1 퍼지 단계는  $N_2$  가스를 0.1 내지 3sec 동안 중착 챔버 내에 흘려주든가 진공 퍼지 (vacuum purge)하여 배출 펌프 (pump)를 통해 증착 챔버 내의 미반응된 알루미늄 원료 물질 및 반응 부산물을 배출한다. 산소 원료 물질은 증기(vap or) 상태의  $H_2$  O를 주로 사용하며, 0.1 내지 3 sec 동안 증착 챔버 내에 공급한다. 제 2 퍼지 단계는  $N_2$  가스를 0.1 내 지 3sec 동안 증착 챔버 내에 흘려주든가 진공 퍼지(vacuum purge)하여 배출 펌프(pump)를 통해 증착 챔버 내의 미 반응된 산소 원료 물질 및 반응 부산물을 배출한다.  ${
m Al_2\,O_3}$  박막은 알루미늄 원료 물질로  ${
m TMA}$  또는  ${
m MTMA}$ 와 같은 금 속 - 유기(metal - organic) 물질을 사용하기 때문에 박막 내에 탄소가 포함되어 있어 박막의 전기적 특성 열화의 원인 으로 작용한다. 이러한 전기적 특성 열화를 보상하기 위하여, Al₂O₃ 박막을 중착한 후에 300 내지 450℃의 온도에서  $m O_2$  나  $m N_2$  O 플라즈마를 처리하거나, m Ex - m PNT 또는 m UV/O  $_3$  처리를 하여 박막 내의 탄소와 같은 불순물을 제거하고, 결 정화를 위해 650 내지 850℃에서 N2어닐링 (annealing) 한다.

도 3은 본 발명의 제 2 실시예에 따라서 산소 원료 물질과 NH  $_3$ 가스를 동시에 증착 챔단에 공급하는 단원자 중착법으로 증착 주기를 50 주기 동안 실시하여  $Al_2O_3$ 박막 형성할 때, 웨이퍼의 노출 시간에 따른  $Al_2O_3$ 박막의 성장 비를 나타낸 그래프도이다. 본 발명의 제 2 실시예에 따라 얻어진 그래프를 기존의 단원자 중착법으로  $Al_2O_3$ 박막 형성시 웨이퍼의 노출 시간에 따른  $Al_2O_3$ 박막의 성장 비를 나타낸 도 1의 그래프와 비교할 때, 본 발명의 제 2 실시예에 의한  $Al_2O_3$ 박막의 성장 비(growth rate)가 1 주기당 1 Å 이상으로 훨씬 높음을 알수 있다.

이러한 결과를 얻을 수 있는 본 발명의 제 2 실시예에 의한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막 형성 방법은 다음과 같다.

증착 챔버에 웨이퍼를 장착시킨 후, 알루미늄 원료 물질을 증착 챔버 내로 공급하여 웨이퍼 표면에 알루미늄 원료 물질이 흡착되도록 한다. 알루미늄 원료 물질의 공급을 중단한 후, 증착 챔버 내의 미반응된 알루미늄 원료 물질 및 반응 부산물을 제거하기 위해 제 1 퍼지 단계를 거친다. 퍼지 단계을 거친 후, 산소 원료 물질과 NH  $_3$ 가스를 동시에 증착 챔버 내에 공급하여 알루미늄 원료 물질이 흡착된 웨이퍼 표면에 산소가 흡착되도록 한다. 산소 원료 물질의 공급을 중단한 후, 제 2 퍼지 단계를 거친다. 이러한 일련의 과정이  $Al_2O_3$  박막 중착의 1주기(1 cycle)이며, 반도체 소자에서 원하는 두께의  $Al_2O_3$  박막을 얻기 위해 원하는 주기(cycle)만큼 반복하여  $Al_2O_3$  박막을 중착한다. 이렇게 중착된  $Al_2O_3$  박막 의 막질을 개선시키면서 결정화시키기 위해 후처리를 실시하여 본 발명의  $Al_2O_3$  박막 형성을 완료한다.

상기에서,  $Al_2O_3$  박막의 증착 온도는 200 내지 450 C의 범위로 하여 웨이퍼 자체의 은도를 일정하게 유지시키고, 증착 압력은 50 내지 300mTorr로 유지시킨다. 알루미늄 원료 물질은 트리메틸 알루미늄 (Tri - Methyl Aluminum; TMA ; AI(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}, 변형 트리메틸 알루미늄{Modified Tri-Methyl Aluminum; MTMA; AI(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>} 등은 사용하며, 0.1 내지 3 sec 동안 알루미늄 원료 물질 공급관을 통해 증착 챔버 내에 공급한다. 제 1 퍼지 단계는  $N_2$ 가스 를 0.1 내지 3sec 동안 중착 챔버 내에 풀려주든가 진공 퍼지(vacuum purge)하여 배출 펌프(pump)를 통해 중착 챔 버 내의 미반응된 알루미늄 원료 물질 및 반응 부산물을 배출한다. 산소 원료 물질은 증기(vapor) 상태의 H 2 0를 주로 사용하며, 0.1 내지 3sec 동안 증착 챔버 내에 공급한다. 산소 원료 물질 공급과 동시에 공급되는 NH 3가스는 동일한 공급관을 통해 유량 비(flow rate)  $\frac{1}{6}$  20 내지 1000sccm으로하여 증착 챔버 내에 공급한다. NH  $_3$ 가스 $\frac{1}{6}$  산소 원료 물질과 별도의 공급관을 통해 공급한 경우 NH3와 산소 원료 물질이 증착 챔버 내에서 반응하여 파티클(particle)을 생 성하기 때문에 동일한 공급관으로 증착 챔버 내에 공급해 주어야만 한다. 제 2 퍼지 단계는 N  $_2$  가스 $^{\frac{1}{6}}$  0.1 내지 3sec 동안 증착 챔버 내에 흘려주든가 진공 퍼지(vacuum purge)하여 배출 펌프(pump)를 통해 증착 챔버 내의 미반응된 산 소 원료 물질 및 반응 부산물을 배출한다. Al $_2$ O $_3$  박막은 알루미늄 원료 물질로 TMA 또는 MTMA와 같은 금속 - 유기( metal - organic) 물질을 사용하기 때문에 박막 내에 탄소가 포함되어 있어 박막의 전기적 특성 열화의 원인으로 작용 한다. 이러한 전기적 특성 열화를 보상하기 위하여, Al₂O₃ 박막을 중착한 후에 300 내지 450℃의 온도에서 O₂나 №2O 플라즈마를 처리하거나, Ex - PNT 또는 UV/O 3 처리를 하여 박막 내의 탄소와 같은 불순물을 제거하고, 결정화를 위해 650 내지 850 <sup>℃</sup>에서 N<sub>2</sub> 어닐링 (annealing) 한다.

도 4는 본 발명의 제 3 실시예에 따라서 알루미늄 원료 물질과 NH  $_3$ 가스를 동시에 증착 챔단에 공급하고, 산소 원료 물질과 NH $_3$ 가스를 동시에 증착 챔단에 공급하는 단원자 증착법으로 증착 주기를 50 주기 동안 실시하여  $Al_2O_3$  박막 형성할 때, 웨이퍼의 노출 시간에 따른  $Al_2O_3$  박막의 성장 비를 나타낸 그래프도이다. 본 발명의 제 3 실시예에 따라 얻어진 그래프를 기존의 단원자 증착법으로  $Al_2O_3$  박막 형성시 웨이퍼의 노출 시간에 따른  $Al_2O_3$  박막의 성장 비를 나타낸도 1의 그래프와 비교할 때, 본 발명의 제 3 실시예에 의한  $Al_2O_3$  박막의 성장 비 (growth rate)가 1 주기당 1 Å 이상으로 훨씬 높음을 알수 있으며, 알루미늄 원료 물질과  $NH_3$ 가스의 공급 시간 즉, 노출 시간을 증가시킴에 따라  $Al_2O_3$  박막의 성장 비가 점점 증가함을 알수 있다.

이러한 결과를 얻을 수 있는 본 발명의 제 3 실시예에 의한  $Al_2O_3$  박막 형성 방법은 다음과 같다.

증착 챔버에 웨이퍼를 장착시킨 후, 알루미늄 원료 물질과  $\mathrm{NH_3}$ 가스를 증착 챔버 내로 동시에 공급하여 웨이퍼 표면에 알루미늄 원료 물질이 흡착되도록 한다. 알루미늄 원료 물질의 공급을 중단한 후, 증착 챔버 내의 미반응된 알루미늄 원료 물질 및 반응 부산물을 제거하기 위해 제 1 퍼지 단계를 거친다. 제 1 퍼지 단계를 거친 후, 산소 원료 물질과  $\mathrm{NH_3}$ 가스를 동시에 증착 챔버 내에 공급하여 알루미늄 원료 물질이 흡착된 웨이퍼 표면에 산소가 흡착되도록 한다. 산소 원료 물질의 공급을 중단한 후, 증착 챔버 내의 미반응된 산소 원료 물질 및 반응 부산물을 제거하기 위해 제 2 퍼지 단계를 거친다. 이러한 일련의 과정이  $\mathrm{Al_2O_3}$  박막 증착의  $\mathrm{1}$  주기 (1 cycle)이며, 반도체 소자에서 원하는 두께의  $\mathrm{Al_2O_3}$  박막을 얻기 위해 원하는 주기 (cycle)만큼 반복하여  $\mathrm{Al_2O_3}$  박막을 중착한다. 이렇게 증착된  $\mathrm{Al_2O_3}$  박막의 막질을 개선시키면서 결정화시키기 위해 후처리를 실시하여 본 발명의  $\mathrm{Al_2O_3}$  박막 형성을 완료한다.

상기에서, Al₂Oa 박막의 중착 온도는 200 내지 450℃의 범위로 하여 웨이퍼 자체의 은도를 일정하게 유지시키고, 중착 압력은 50 내지 300mTorr로 유지시킨다. 알루미늄 원료 물질은 트리메틸 알루미늄{Tri - Methyl Aluminum; TMA : Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}, 변형 트리메틸 알루미늄{Modified Tri - Methyl Aluminum; MTMA; Al(CH 3)<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>} 등을 사용하며, 0.1 내지 3sec 동안 알루미늄 원료 물질 공급관을 통해 증착 챔버 내에 공급한다. 알루미늄 원료 물질 공급 과 동시에 공급되는 NH<sub>3</sub>가스는 별도의 공급관을 통해 유량 비(flow rate)를 20 내지 1000sccm으로하여 증착 챔버 내에 공급한다. NH3 가스를 알루미늄 원료 물질과 동일한 공급관을 통해 공급할 경우 NH3와 알루미늄 원료 물질이 공 급관 내에서 반응하여 파티클(particle)을 생성하기 때문에 별도의 공급관으로 증착 챔버 내에 공급해 주어야만 한다. 제 1 퍼지 단계는 N2 가스를 0.1 내지 3sec 동안 증착 챔버 내에 흘려주든가 진공 퍼지(vacuum purge)하여 배출 펌 프(pump)를 통해 증착 챔버 내의 미반응된 알루미늄 원료 물질 및 반응 부산물을 배출한다. 산소 원료 물질은 증기(v apor) 상태의 H2O를 주로 사용하며, 0.1 내지 3sec 동안 증착 챔버 내에 공급한다. 산소 원료 물질 공급과 동시에 공 급되는 NH3가스는 동일한 공급관을 통해 유량 비(flow rate)를 20 내지 1000sccm으로하여 증착 챔버 내에 공급한 다. NH<sub>3</sub> 가스를 산소 원료 물질과 별도의 공급관을 통해 공급할 경우 NH<sub>3</sub> 와 산소 원료 물질이 중착 챔버 내에서 반응 하여 파티클(particle)을 생성하기 때문에 동일한 공급관으로 증착 챔버 내에 공급해 주어야만 한다. 제 2 퍼지 단계는 No 가스를 0.1 내지 3sec 동안 중착 챔버 내에 흘려주든가 진공 퍼지(vacuum purge)하여 배출 펌프(pump)를 통해 증착 챔버 내의 미반응된 산소 원료 물질 및 반응 부산물을 배출한다. Al 2O3 박막은 알루미늄 원료 물질로 TMA 또는 MTMA와 같은 금속 - 유기(metal - organic) 물질을 사용하기 때문에 박막 내에 탄소가 포함되어 있어 박막의 전기적 특성 열화의 원인으로 작용한다. 이러한 전기적 특성 열화를 보상하기 위하여, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막을 중착한 후에 300 내지 4 50℃의 온도에서 O₂ 나 N₂ O 플라즈마를 처리하거나, Ex - PNT 또는 UV/O ₃ 처리를 하여 박막 내의 탄소와 같은 불순 물을 제거하고, 결정화를 위해 650 내지 850℃에서 N₂어닐링(annealing)한다.

상기한 본 발명의 제 1, 제 2 및 제 3 실시예에서는 Al  $_2$ O3 박막을 단원자 증착법으로 증착할 때, 증착 속도를 증대시키기 위하여 알루미늄 원료 물질 공급 단계 및/또는 산소 원료 물질 공급 단계에 활성화 가스로 NH  $_3$  가스를 공급시킨다. 또한, 본 발명의 제 1, 제 2 및 제 3 실시예에서는 단원자 증착법으로 Al  $_2$ O3 박막을 증착한 후, 증착된 Al $_2$ O3 박막의 막질을 개선시키면서 결정화를 위해 후처리를 실시한다.

이러한 방법으로 형성되는  $Al_2O_3$  박막은 캐패시터의 유전체막, 디램(DRAM) 소자 및 논리(Logic) 소자와 같은 소자의 게이트 유전체막으로 적용시킬 수 있으며, 또한 BST 캐패시터, Y1 캐패시터, PZT 캐패시터, Ru/Ta  $_2O_5$ /Ru 캐패시터,  $_2O_5$ /Ru 캐패시터,  $_2O_5$ /Ru 캐패시터 등과 같이 수소( $_2O_5$ )에 민감한 반응을 보이는 소자의 수소 보호막( $_2O_5$ )은 로 적용시킬 수 있다.

발명의 효과

상술한 바와 같이, 본 발명은  $Al_2O_3$  박막의 성장 비 증대로 생산성을 향상시킬 수 있음은 물론 막질 또한 개선시키므로 소자의 전기적 특성 및 신뢰성을 향상시킬 수 있다.

(57) 경구의 범위

청구항 1.

증착 챔버에 웨이퍼를 장착시킨 후, 알루미늄 원료 물질과 NH<sub>3</sub>가스를 증착 챔버 내로 동시에 공급하여 웨이퍼 표면에 알루미늄 원료 물질이 흡착되도록 하는 제 1 단계;

상기 알루미늄 원료 물질의 공급을 중단한 후, 제 1 퍼지를 실시하는 제 2 단계;

산소 원료 물질을 증착 챔버 내에 공급하여 상기 알루미늄 원료 물질이 흡착된 웨이퍼 표면에 산소가 흡착되도록 하는 제 3 단계;

상기 산소 원료 물질의 공급을 중단한 후, 제 2 퍼지를 실시하는 제 4 단계;

상기 제 1 단계 내지 제 4 단계를 1주기로 다수의 주기를 반복 수행하여  $Al_2O_3$  박막을 상기 웨이퍼상에 증착하는 제 5 단계: 및

상기 중착된  $Al_2O_3$  박막을 후처리하는 제 6 단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 반도체 소자의 알루미늄 옥사이드 박막 형성 방법.

성구항 2.

제 1 항에 있어서.

상기 Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 박막은 200 내지 450℃의 중착 온도와 50 내지 300mTorr의 중착 압력에서 중착하는 것을 특징으로 하는 반도체 소자의 알루미늄 옥사이드 박막 형성 방법.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

상기 알루미늄 원료 물질은 트리메틸 알루미늄, 변형 트리메틸 알루미늄과 같은 금속 - 유기(metal - organic) 물질인 것을 특징으로 하는 반도체 소자의 알루미늄 옥사이드 박막 형성 방법.

청구항 4.

제 1 항에 있어서.

상기 알루미늄 원료 물질과 상기 NH<sub>3</sub> 가스는 별도의 공급관을 통해 0.1 내지 3sec 동안 상기 증착 챔버에 공급하는 것을 특징으로 하는 반도체 소자의 알루미늄 옥사이드 박막 형성 방법.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

상기  $NH_3$  가스는 유량 비를 20 내지 1000sccm으로하여 증착 챔버 내에 공급하는 것을 특징으로 하는 반도체 소자의 알루미늄 옥사이드 박막 형성 방법.

청구항 6.

제 1 항에 있어서,

상기 산소 원료 물질은 증기 상태의  $H_2O$  이며, 0.1 내지 3sec 동안 상기 증착 챔버에 공급하는 것을 특징으로 하는 반도체 소자의 알루미늄 옥사이드 박막 형성 방법.

청구항 7.

제 1 항에 있어서.

상기 증착된  $Al_2O_3$  박막의 후처리는 300 내지 450℃의 온도에서  $O_2$  나  $N_2O$  플라즈마를 처리하거나, Ex - PNT 또는  $UV/O_3$  처리를 하여 박막 내의 탄소와 같은 불순물을 제거하고, 결정화를 위해 650 내지 850℃에서  $N_2$  어닐링하는 것을 특징으로 하는 반도체 소자의 알루미늄 옥사이드 박막 형성 방법.

청구항 8.

증착 캠버에 웨이퍼를 장착시킨 후, 알루미늄 원료 물질을 상기 중착 캠버에 공급하여 웨이퍼 표면에 알루미늄 원료 물질이 흡착되도록 하는 제 1 단계;

상기 알무미늄 원료 물질의 공급을 중단한 후, 제 1 퍼지를 실시하는 제 2 단계;

산소 원료 물질과 NH<sub>3</sub> 가스를 동시에 증착 챔버 내에 공급하여 상기 알루미늄 원료 물질이 좁착된 웨이퍼 표면에 산소가 흡착되도록 하는 제 3 단계;

상기 산소 원료 물질의 공급을 중단한 후, 제 2 퍼지를 실시하는 제 4 단계;

상기 제 1 단계 내지 제 4 단계를 1주기로 다수의 주기를 반복 수행하여  $Al_2O_3$  박막을 상기 웨이퍼상에 중착하는 제 5 단계: 및

상기 증착된  $Al_2O_3$  박막을 후처리하는 제 6 단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 반도체 소자의 알루미늄 옥사이드 박막 형성 방법.

청구항 9.

제 8 항에 있어서,

상기  $Al_2O_3$  박막은 200 내지 450℃의 증착 온도와 50 내지 300mTorr의 증착 압력에서 중착하는 것을 특징으로 하는 반도체 소자의 알루미늄 옥사이드 박막 형성 방법.

정구항 10.

제 8 항에 있어서,

상기 알루미늄 원료 물질은 트리메틸 알루미늄, 변형 트리메틸 알루미늄과 같은 금속 - 유기(metal - organic) 물질이며, 0.1 내지 3sec 동안 상기 증착 챔버에 공급하는 것을 특징으로 하는 반도체 소자의 알루미늄 옥사이드 박막 형성 방법.

청구항 11.

제 8 항에 있어서,

상기 산소 원료 물질과 상기  $\mathrm{NH_3}$  가스는 동일한 공급관을 통해 0.1 내지  $3\mathrm{sec}$  동안 상기 중착 챔버에 공급하는 것을 특징으로 하는 반도체 소자의 알루미늄 옥사이드 박막 형성 방법.

청구항 12.

제 8 항에 있어서.

상기  $\mathrm{NH_3}$  가스는 유량 비를 20 내지  $1000\mathrm{sccm}$ 으로하여 증착 챔버 내에 공급하는 것을 특징으로 하는 반도체 소자의 알루미늄 옥사이드 박막 형성 방법.

청구항 13.

제 8 항에 있어서.

상기 산소 원료 물질은 증기 상태의 H2 O인 것을 특징으로 하는 반도체 소자의 알루미늄 옥사이드 박막 형성 방법.

정구항 14.

제 8 항에 있어서.

상기 중착된  $Al_2O_3$  박막의 후처리는 300 내지 450℃의 온도에서  $O_2$  나  $N_2O$  플라즈마를 처리하거나, Ex - PNT 또는  $UV/O_3$  처리를 하여 박막 내의 탄소와 같은 불순물을 제거하고, 견정화를 위해 650 내지 850℃에서  $N_2$  어닐링하는 것을 특징으로 하는 반도체 소자의 알루미늄 옥사이드 박막 영성 방법.

정구항 15.

증착 챔버에 웨이퍼를 장착시킨 후, 알루미늄 원료 물질과 NH<sub>3</sub> 가스를 증착 챔버 내로 동시에 공급하여 웨이퍼 표면에 알루미늄 원료 물질이 흡착되도록 하는 제 1 단계;

상기 알루미늄 원료 물질의 공급을 중단한 후, 제 1 퍼지를 실시하는 제 2 단계;

산소 원료 물질과  $NH_3$  가스를 중착 챔버 내로 동시에 공급하여 상기 알루미늄 원료 물질이 흡착된 웨이퍼 표면에 산소가 흡착되도록 하는 제 3 단계;

상기 산소 원료 물질의 공급을 중단한 후, 제 2 퍼지를 실시하는 제 4 단계;

상기 제 1 단계 내지 제 4 단계를 1주기로 다수의 주기를 반복 수행하여  $AI_2O_3$  박막을 상기 웨이퍼상에 증착하는 제 5 단계: 및

상기 증착된  $Al_2O_3$  박막을 후처리하는 제 6 단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 반도체 소자의 알루미늄 옥사이드 박막 형성 방법.

청구항 16.

제 15 항에 있어서.

상기 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막은 200 내지 450℃의 증착 온도와 50 내지 300mTorr의 증착 압력에서 증착하는 것을 특징으로 하는 반도체 소자의 알루미늄 옥사이드 박막 형성 방법.

청구항 17.

제 15 항에 있어서.

상기 알루미늄 원료 물질은 트리메틸 알루미늄, 변형 트리메틸 알루미늄과 같은 금속 - 유기 (metal - organic) 물질인 것을 특징으로 하는 반도체 소자의 알루미늄 옥사이드 박막 형성 방법.

청구항 18.

제 15 항에 있어서,

상기 알루미늄 원료 물질과 상기 NH<sub>3</sub> 가스는 별도의 공급관을 통해 0.1 내지 3sec 동안 상기 증착 챔버에 공급하는 것을 특징으로 하는 반도체 소자의 알루미늄 옥사이드 박막 형성 방법.

정구항 19.

제 15 항에 있어서.

상기 NH<sub>3</sub> 가스는 유량 비를 20 내지 1000sccm으로하여 증착 챔버 내에 공급하는 것을 특징으로 하는 반도체 소자의 알루미늄 옥사이드 박막 형성 방법. 청구항 20.

제 1 항에 있어서,

상기 산소 원료 물질은 증기 상태의  $H_2$  O인 것을 특징으로 하는 반도체 소자의 알루미늄 옥사이드 박막 형성 방법.

정구항 21.

제 15 항에 있어서,

상기 산소 원료 물질과 상기  $\mathrm{NH_3}$  가스는 동일한 공급관을 통해 0.1 내지  $3\mathrm{sec}$  동안 상기 증착 챔버에 공급하는 것을 특징으로 하는 반도체 소자의 알루미늄 옥사이드 박막 형성 방법.

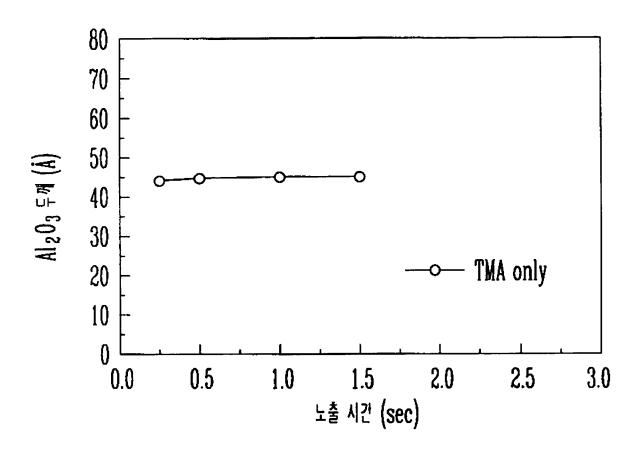
정구항 22.

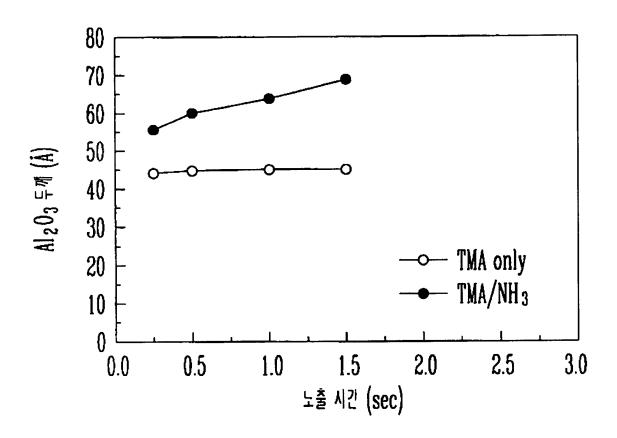
제 15 항에 있어서,

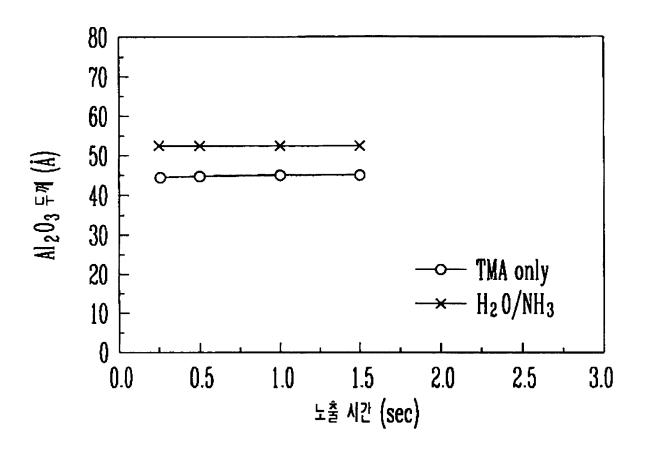
상기 중착된  $Al_2O_3$  박막의 후처리는 300 내지 450℃의 온도에서  $O_2$  나  $N_2O$  플라즈마를 처리하거나, Ex - PNT 또는  $UV/O_3$  처리를 하여 박막 내의 탄소와 같은 불순물을 제거하고, 결정화를 위해 650 내지 850℃에서  $N_2$  어닐링하는 것을 특징으로 하는 반도체 소자의 알루미늄 옥사이드 박막 형성 방법.

도면

12,11







토병 4

